

**О ВОЗМОЖНОСТИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
КОНЦЕНТРАЦИИ РАЗРЫВОВ МАКРОМОЛЕКУЛ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ  
ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ НАГРУЖЕНИИ**

**Хайкин С. Я., Гольдман А. Я., Беляев В. М.,  
Щербак В. В.**

Современная кинетическая концепция прочности рассматривает процесс механического разрушения полимеров как результат реакции разрыва нагруженных химических связей [1]. Каждый акт разрыва макромолекулярной цепи сопровождается образованием двух новых концевых групп, и методы спектрального анализа позволяют в ряде случаев не только непосредственно зафиксировать появление этих групп, но и проследить за кинетикой накопления дисперсных разрушений [2, 3]. Хотя сам факт образования в процессе механического разрушения идентифицируемого количества разрывов цепей подтвержден многими авторами и не вызывает сомнений, отдельные вопросы интерпретации и количественной обработки результатов методически не всегда безупречны. Ввиду принципиального значения некоторых выводов, вытекающих из ИК-спектрального анализа нагруженных образцов, весьма желательной представляется их проверка каким-либо независимым методом.

Одним из возможных путей такой проверки является анализ ММР разрушенного образца, так как очевидным следствием разрыва макромолекул является уменьшение их средней длины. Как показывает расчет, вполне реализуемы такие условия эксперимента, при которых изменение среднечисленной ММ образца становится вполне ощутимым. Действительно, подобный эффект отмечался в работах [4, 5], авторы которых пришли к заключению, что по порядку величины он соответствует данным спектрального анализа (полученным на других образцах и в принципиально иных условиях эксперимента). Разумеется, для полной корректности такого сопоставления необходимо параллельное проведение измерений на одиних и тех же образцах, что явилось целью данной работы.

Объектом исследования служили неориентированные образцы полиэтилена высокой плотности (низкого давления), разрушенные на воздухе в условиях ползучести при различных напряжениях и температурах. Образцы в виде двусторонней лопатки с размерами рабочей части  $50 \times 5 \times 1$  мм выдерживали в термостате при постоянном напряжении с периодической регистрацией их спектров поглощения. После разрушения очередного образца из него вырезали участок (вблизи магистральной трещины) длиной около 15 мм, который подвергали спектрофотометрированию, а затем анализы ММР.

Спектры поглощения в области 1500–2000  $\text{см}^{-1}$  регистрировали на ИК-спектрофотометрах «Хильгер Н-800» (Англия) и UR-10 («Карл Цейсс», ГДР) с призмами NaCl и CaF<sub>2</sub>. Для компенсации собственного поглощения полиэтилена в канале сравнения помещали образец, вырубленный из той же пластины, что и исследуемый. Из-за малой прозрачности образцов и повышенных требований к точности фотометрирования измерения производили в энергетически оптимальном режиме (при относительно широких щелях). Приводимые ниже результаты получены при спектральной ширине щели 12  $\text{см}^{-1}$ . Погрешность в определении оптической плотности при этом составляла 3–7%.

В описанных выше условиях проведения эксперимента было зафиксировано появление концевых групп практически только кислотного типа (карбоксил с характеристической полосой поглощения при 1715  $\text{см}^{-1}$ ). Для определения коэффициента поглощения в максимуме полосы  $K_{v\max}$  использовали разбавленные углеводородные растворы низкомолекулярных аналогов — предельных карбоновых кислот (стеариновой и др.). Следует подчеркнуть, что найденное для этих индивидуальных соединений значение коэффициента  $K_{v\max}$  не может быть непосредственно перенесено на полиэтилен вследствие заметного различия в форме контура аналитических полос. Предполагая, что в отсутствие специфических (типа водород-

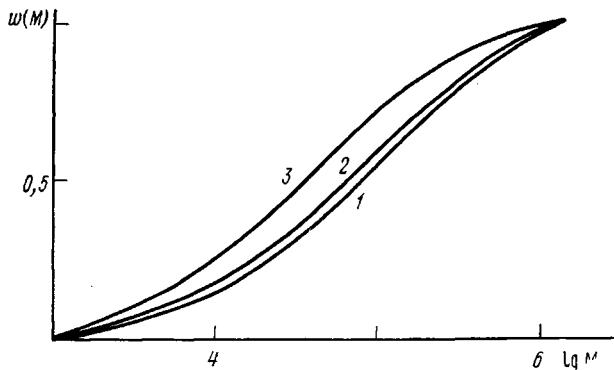
ной связи) взаимодействий интегральная интенсивность сохраняется, мы проводили пересчет по формуле

$$K_{\text{вмакс}}^{\text{ПЭ}} = K_{\text{вмакс}}^{\text{эт}} \frac{\Delta v^{\text{эт}}}{\Delta v^{\text{ПЭ}}}$$

где индексы ПЭ и эт соответствуют полиэтилену и эталонным растворам, а  $\Delta v$  обозначает эффективную ширину полосы, определенную как

$$\Delta v = \frac{\int K(v) dv}{K_{\text{вмакс}}}$$

Найденные таким образом параметры характеристической полосы поглощения карбоксила в полиэтилене составили  $v_{\text{макс}} = 1716 \pm 4 \text{ см}^{-1}$ ;  $\Delta v_{\text{эт}} = 35 \pm 3 \text{ см}^{-1}$ ;  $\epsilon = 290 \pm 50 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$  (или  $4,8 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ ).



ММР образцов полиэтилена: 1 – исходный, 2, 3 – разрушенные при  $80^\circ$  и нагрузке  $40$  (2) и  $25$   $\text{kG}/\text{см}^2$  (3)

ММР полиэтилена изучали методом скоростной седиментации на ультрацентрифуге Г-120 фирмы МОМ (Венгрия), оснащенной специальным ротором и блоком терmostатирования, позволяющим работать при температурах до  $150^\circ$ . Седиментационные измерения проводили в  $\alpha$ -бромнафтalinе при скорости вращения ротора  $40\,000 \text{ об/мин}$  (центробежные ускорения  $\approx 130\,000 \text{ g}$ ) и температуре  $110 \pm 1^\circ$ . Исключение концентрационных эффектов проводили стандартным образом. Пересчет распределения по смещениям в распределение по коэффициентам седиментации выполняли с помощью метода «фиксированной координаты» [6], а переход к ММР осуществляли по соотношению  $s_0 = 2,8 \cdot 10^{-2} M^{0,455}$ , согласно работе [7]. Среднечисленную и средневесовую ММ рассчитывали из кривых ММР. Погрешность определения среднечисленной молекулярной массы при седиментационных измерениях составила  $15\%$ , средневесовой —  $10\%$ .

Наиболее характерные из полученных интегральных кривых ММР приведены на рисунке. Результаты их численной обработки помещены в таблице совместно с данными ИК-спектрального анализа. Переход от концентрации концевых (карбоксильных) групп  $c_{\text{карб}}$  к среднечисленной ММ разрушенного образца проводили по формуле

$$\bar{M}_n = \bar{M}_n^0 \frac{2dN_A}{2dN_A + M_n^0 c_{\text{карб}}},$$

где  $M_n^0$  — ММ исходного полиэтилена,  $d$  — его плотность,  $N_A$  — число Авогадро.

Сопоставление двух центральных колонок таблицы показывает, что даже при весьма значительном накоплении дисперсных разрушений в образце (уменьшении ММ вдвое) результаты, полученные двумя независимыми методами, совпадают в пределах суммарной погрешности экспери-

**Изменение молекулярно-массовых характеристик полиэтилена  
при длительном нагружении**

Характеристики образца	Метод ИК-спектроскопии		Метод ММР		
	$c_{\text{карб}} \cdot 10^{-10}, \text{ см}^{-2}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$
Исходный	0	—	19,3	200	10,4
80°, $\sigma=40 \text{ кГ/см}^2$ , $t_p^*=492$ час.	1,32	15,8	15,9	183	11,5
80°, $\sigma=25 \text{ кГ/см}^2$ , $t_p=1580$ час.	7,1	8,8	10,4	121	11,6

\*  $t_p$  — долговечность образца.

мента. Это дает основания для вывода о том, что используемая нами методика, во-первых, позволяет фиксировать практически все образующиеся при разрыве макромолекул концевые группы, а во-вторых, что вероятная систематическая погрешность в определении их концентрации относительно невелика. Более того, есть основания полагать, что в настоящее время главным источником ошибок при нахождении средней объемной концентрации разрывов является существенная неравномерность в их распределении по образцу, отмеченная нами в работе [3]. В заключение отметим, что экспериментальные результаты (рисунок), полученные в данной работе, подтверждают представление о накоплении разрушений при длительном нагружении во всем объеме образца [8].

Научно-производственное объединение  
«Пластполимер»

Поступила в редакцию  
7 XII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974, стр. 560.
2. А. Я. Гольдман, В. В. Щербак, С. Я. Хайкин, Механика полимеров, 1978, 730.
3. А. Я. Гольдман, В. В. Щербак, С. Я. Хайкин, Механика полимеров, 1979, 158.
4. А. Я. Гольдман, В. В. Матвеев, Л. Ф. Шалаева, Механика полимеров, 1977, 334.
5. В. В. Матвеев, А. Я. Гольдман, В. П. Будтов, Е. Л. Пономарева, А. М. Лобанов, Высокомолек. соед., A21, 378, 1979.
6. С. Я. Френкель, М. П. Платонов, В. М. Беляев, Высокомолек. соед., A13, 2626, 1971.
7. М. П. Платонов, Н. М. Домарева, Н. В. Некрасов, Высокомолек. соед., B16, 630, 1974.
8. В. П. Тамуж, В. С. Куксенко, Микромеханика разрушения полимерных материалов, «Зинатне», 1978, стр. 294.

УДК 541.64:539.26

### ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТИ РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ ОТ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА

**Гусев Г. В.**

Рентгенографическое определение степени кристалличности полимерных материалов основано на существовании пропорциональной зависимости интенсивностей «кристаллического»  $I_k$  и «аморфного»  $I_a$  частей рентгеновского рассеяния содержанию кристаллической и аморфной фаз полимера [1].

Для выбранного (до некоторой степени произвольно) диапазона углов брэгговского рассеяния  $\Delta\theta$  и постоянстве условий рентгеновской дифракции эта зависимость выражается соотношениями вида [1]

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{I_{k_1}}{I_{k_2}} \quad (1)$$

$$\frac{1-x_1}{1-x_2} = \frac{I_{a_1}}{I_{a_2}} \quad (2)$$